

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-270893

⑫ Int. Cl. ⑬ 識別記号 ⑭ 本願の内訳番号
D 21 H 3/02 7003-41
C 05 K 5/04 CAM
C 08 L 33/14 LHW 7167-41
33/24 LJY 7167-41

⑮ 公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑰ 特願 昭62-106033

⑱ 出願 昭62(1987)4月28日

⑲ 発明者 石川 好秀 兵庫県加古川市加古川町木村91番地

⑲ 発明者 浜田 正男 兵庫県加古川市野口町長砂240番地の10

⑲ 出願人 播磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

⑲ 代理人 弁理士 竹安 英雄

明細書

1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

1 カチオン性ビニルモノマー 15~75モル%、
芳香族ビニルモノマー 5~40モル%、水溶性非
イオン性ビニルモノマー 5~50モル%及び炭素
数8~22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノ
マー 1~15モル%を含む水溶性又は分散性
コポリマーと、疎水性物質とを含有することを特
徴とする、製紙用サイズ剤組成物

2 カチオン性ビニルモノマーが、ジメチルアミノ
エチルメタクリレートであることを特徴とする、
特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成
物

3 カチオン性ビニルモノマーが、メタクロイルオ
キシエチルトリメチルアンモニウムクロライドで
あることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記
載の製紙用サイズ剤組成物

4 カチオン性ビニルモノマーが、N,N-ジメチルア

ミノプロピルアクリルアミドであることを特徴
とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ
剤組成物

5 芳香族ビニルモノマーがステレンであることを
特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用
サイズ剤組成物

6 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、アクリル
アミドであることを特徴とする、特許請求の範
囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

7 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、メタアクリ
ルアミドであることを特徴とする、特許請求
の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

8 疎水性ビニルモノマーが、2-エチルヘキシルメ
タクリレートであることを特徴とする、特許請求
の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

9 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタアクリ
レートであることを特徴とする、特許請求の範
囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

10 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタアクリ
レートであることを特徴とする、特許請求の範

四第1項記載の製紙用サイズ別粗成物

11. 酸性紙の問題が生じる原因是、疎水性ビニルモノマーが、ステアリルメタアクリレート紙がボロボロになるといわゆる酸性紙の問題が生じる。この問題は、クリートであることを特徴とする、特許請求の範囲に記載している。

12. 水溶性物質がアルキルケンタリマーであるアルカリ性での抄造に関心が払われ、セルローズことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製紙用柔軟繊維と反応し易いアルキルケンタリマーを使用抵用サイズ剤組成物 したサイズ剤が開発され、広く使用されるよう

3. 発明の詳細な説明

商業上の利用分野

本発明は、製紙用のサイズ剤組成物に関するものであって、特にアルキルケテンダイマー系サイズ剤に関するものである。

従来の技術

従来から製紙用サイズ剤としてはロジン系サイズ剤が汎用されている。しかしながらロジン系サイズ剤においては、定着剤として硫酸バンドが不可欠であり、抄造工程において抄造系の液が酸性を示し、設備を損傷するなどの問題があった。またこのサイズ剤を使用して抄造した紙を長期間保存すると、硫酸バンドが分解して酸を生じ、その

酸によって繊維が著しく劣化して紙力が低下し、紙がボロボロになるといわゆる酸性紙の問題が生

そのため近年硫酸バンドを使用せず、中性又は

上記のアルカリ性での抄造に关心が払われ、セルローズ繊維と反応し易いアルキルケテンダイマーを使用したサイズ剤が開発され、広く使用されるようにな

このアルキルケテシダイマー系サイズ剤は、アルキルケテンダイマーをカチオン潤滑剤

等のカチオン性分散剤で分散したものであって、これを使用して中性又はアルカリ性の条件下で抄造して得られた紙は、その繊維間の結合が強く、

紙力が向上すると共に、紙力が安定して経時変化が見られず、長期間保存した場合においても紙力

を維持し、充分に使用に耐えるものである。また抄造工程が中性又はアルカリ性の条件下で行われる。

るので、設備の腐蝕も生じない。さらに紙の塗料として炭酸カルシウム粉等も有利に使用することができる。

発明が解決しようとする問題点

このように、アルキルケンダンダイマー系サイズ剤は 0 モル % 及び炭素数 8 ~ 22 の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー 1 ~ 15 モル % を含む水溶性又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを含む高分子であるが故に、脂肪酸中に分散系が不均一で、含有することを證明するものである。

した物質であるが故に、抄紙手順が異なる。この事は、**「紙後のサイズ効果」**となりがちであり、貯蔵安定性に欠けるという欠点。本発明のサイズ剤は、疎水性物質と、水溶性又は、水溶性物質である。すなはち、水溶性物質は水分散性コポリマーとを含有しており、水溶性物質は、またアルキルケテシダイマー系サイズ剤は、抄紙又は水分散性コポリマーは、カチオン性ビニルモノマーで、紙後のサイズ効果の発現が遅いという問題も有しない。ノマー 1.5~7.5 モル%、芳香族ビニルモノマーで、おり、抄紙後紙が十分なサイズ効果を発現する。5~40 モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー 5~50 モル% 及び炭素数 8~22 の炭化水素ためには長時間を要する。

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであつて、基を有する疎水性ビニルモノマー11～15モル%で、抄紙後のサイズ効果の発現が早く、且つ長期を含む共重合体である。本発明のサイズ剤において使用される疎水性物に亘って貯蔵しても均質な分散状態を損なうことがない。

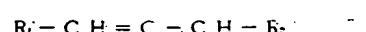
質としては、アルキルケテンダイマー、置換コハク酸無水物等が適用される。

アルキルケテンダイマーは、一般構造式

$$R_1 - C(H) = C - C(H) - R_2$$

$$O - C = O$$

(ただし、式中 R_1 及び R_2 は、それぞれ炭素数 8 乃至 25 の好ましくは 12 ～ 22 の炭化水素基を示す)



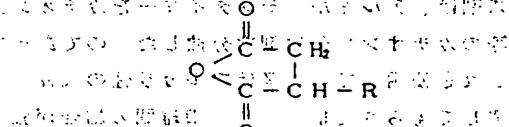
（左列）式と表記法と標準化名称

（ただし、式中用及び時は、それぞれ係数数8万
万の反応好適条件は、式(2)の標準濃度基準で

（アーチボルド・ジョンソン著『政治の歴史』1935年）

また本発明における芳香族ビニルモノマーとしテジダイマー等が挙げられる。又天然脂肪酸混合物にては、ステレジ又はその誘導体を使用することがから合成されるケンタダイマーを使用することも可能である。さらに水溶性非イオン性界面活性剤として

また置換ヨハク酸無水物は(一般構造式)



(Rは炭素数8~26の炭化水素基を示す。)

で示されるものである。

本発明におけるコポリマーに含まれるカチオニ性ビニルモンマーとしては、デクツリル酸又はメタクリル酸と、第三級若しくは第四級アミノ基を有するアルコール又はアミンとのエステル又はアミドが適当である。その具体的な例としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクロイ

ルオキシエチルトリメチルアシモニウムクロライド

下、前記ジメチルアミンプロゼルアクリルアマイド等が挙げられる。

さらに水溶性非イオン性ビニルモノマーとしては、アクリルアマイト又はメタクリルアマイトが適当であり、さらにN-ビニル-2-ヒドロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジアセトニアグリルアミド等を使用することも可能である。

さらに本発明において使用する疎水性ビニルモノマーとしては、炭素数8～22の炭化水素基を有するものであって、アクリル酸又はメタクリル酸と、炭素数8～22のアルキルアルコールとのエステルが適当であり、その具体例としては、2-エチルベキジルメタクリレート、ラウリルメタク

リエート⁶、ステアリルメタクリル酸ナトリウム等が挙げられ、前記疎水性物質と、水に分散させることにより得られる分散性の高い水溶性高分子化合物と、これらを含む。

本発明における水溶性又は水分散性ポリマーを1～30重量%、好ましくは2～10重量%をは、以上のカチオン性ビニルモノマーを15～70モル%の水中に溶解し、5.0～7.0℃にまで昇温する。これより5モル%、芳香族ビニルモノマーを～40モル%の水溶液中に疎水性物質を5～35重量%、好ましくは10～30重量%投入し、搅拌して分散させ、10～30重量%を投入し、搅拌して分散させ、1モル%を疎水性ビニルモノマーを小量ずつモル%、搅拌せせるかのときの温度は、高温になると疎水性物質の割合で共重合したものであり、さらに他のビニルモノマーが水と反応してサイズ効果を損なう恐れがあるモノマー、ハルモノマーとしてアクリロニトリル等を共重合するので、100℃以下、さらに好ましくは80℃以下とするべきである。

共重合反応は、前述の各モスマウスの混合物を用いたものである。また本発明のサイス剤相成物には、サイス効果

溶媒中においてラジカル反応開始剤の存在下で重合を損わない範囲内において、分散安定剤、乳化剤、定着剤等を添加することもできる。分散安定剤、乳化剤としては、市販のものの中から適当なものノール、メチルエチルケトン、トルエン等が使用を選択すれば良い。

される。また反応開始剤は、使用する溶媒に溶解するものを使用すれば良く、2,2'-アゾイソブチルニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバ

本発明の製紙用サイズ剤は、上記コポリマーと、

前記疎水性物質と水に分散させることにより得られる、先ず上記水溶性又は水分散性フッボリマー

を1~30重量%、好ましくは2~10重量%を水中に溶解し、5.0~7.0℃にまで昇温する。この水溶液中に疎水性物質を5~35重量%、好ましくは10~30重量%投入し、搅拌して分散させるが、このときの温度は、高温になると疎水性物質が水と反応してサイズ効果を損なう恐れがあるので、1.00℃以下、さらに好ましくは8.0℃以下とするべきである。

また本発明のサイズ剤組成物には、サイズ効果

を損わない範囲内において、分散安定剤、乳化剤、定着剤等を添加することもできる。分散安定剤、乳化剤としては、市販のものの中から適当なものを選択すれば良い。

定着剤としては、カチオン性高分子物質が好ましい。具体的には、カチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド-エビハロヒドリン系ポリマー、³ポリエチレングリシン、ポリビニルビリジン及びその四級化物ポリジメチルアミノエチルメ

タクリレート及びその四級化物並びにこれらのモノ

ノマーとアクリルアミドとの共重合物等を挙げる

ことができる。

また本発明のサイズ剤組成物は、ホモミキサー、ホモジナイザー、乳化器等を使用して、水不溶性物質の粒子径を、5μ以下、好ましくは1μ以下に整えるのが望ましい。粒子径が大きいと、サイズ剤の安定性が劣り、またサイズ剤としての性能も低下する。

本発明のサイズ剤組成物のバルプに対する添加量は、目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて変化するが、バルプに対して0.01～2重量%が適当である。

発明の効果

而して本発明によれば、抄紙後のサイズ効果の発現が早く、且つ長期に亘って貯蔵しても均質な分散状態を損なうことなく、性能の劣化することのない、特にアルキルケテンダイマー系として適した製紙用サイズ剤を提供することができる所以ある。

実施例

以下本発明の実施例を説明する。

コポリマーの合成

イソプロピルアルコール100gを、攪拌機、温度計、還流冷却器及び滴下漏斗を備えた500cc四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスで充分脱気した後還流温度まで昇温する。

前記各モノマーを合計100g、イソプロピルアルコール100g及びアセチルアセト酸トリル1.0gの混合液を2時間かけて滴下する。さらに5時間その温度に保ちながら反応溶液中のイソプロピルアルコール約100gを溜去する。然る後温水400gを加え、加温してイソプロピルアルコールを溜去する。さらに温度及びpHを調整し、固体分濃度20重量%、pH3.5のポリマーの水溶液又は分散物を得た。これを合成例1～5及び比較合成例1～4とする。

各合成例及び比較合成例における各モノマーの組成は次の表1に示す通りである。なお組成

の数値は、モル%である。

表1

モノマー	合成例				比較合成例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
カサオノ性ビニルモノマー									
ジメチルアミノエチルメタクリレート	20	35			60		10		
メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド	30	20			30		53		
ジメチルアミノプロピルアクリルアミド	20	25	35	40	20	30	20	20	
芳香族ビニルモノマー	30	30	25	35	20	30	4	40	40
水溶性イオン性ビニルモノマー									
アクリルアミド	37	27			14	40	55	45	4
メタクリルアミド			30	20					
耐水性ビニルモノマー									
2-エチルヘキシルメタアクリレート						11			
ラウリルメタアクリレート	3		5		6		5		
ステアリルメタアクリレート	3						3		

アルキルケテンダイマーの調製

前記各組成を混合後、牛脂脂肪酸クロライドを、ベンゼン中に

溶解する。おいてアリエチルアミジの存在下で反応させ、

（以下）混浴アルキルケテンダイマーを得た。このアルキルケテンダイマーについてモノメチルアミン

消費量測定法によりアルキルケテンダイマーの純度を測定したところ、その消費量は50mg/100mgである。

サイズ剤組成物の調整

前記各組成を前記アルキルケテンダイマー160g（実施

例6及び7について210g）を70℃に加

熱してこれに前記各合成例及び比較合成例のコ

ポリマーの水溶液又は分散物200gと水6

400g（実施例6及び7については590g）

とを添加して混合した。これを70℃に加熱し

ながらホモミクサーで5分間予備分散させた後、

同温度でピストン型高圧乳化機（300kgf/cm²）

に1回通して分散させた。然る後直ちに冷却し、

実施例1～7及び比較例1～4の、アルキルケ

テンダイマー分散液を得た。各分散液の固体分

は、20重量%である。

各実施例及び比較例の組成は、次の表2に示す通りである。

表2 各実施例及び比較例の組成

サイズ剤 組成物 の 名 称	アルキルケテン ダイマー (重量%)	コポリマー (重量%)
実施例1	1.6	4(合成例1)
実施例2	1.6	4(合成例2)
実施例3	1.6	4(合成例3)
実施例4	1.6	4(合成例4)
実施例5	1.6	4(合成例5)
実施例6	2.1	4(合成例1)
実施例7	2.1	4(合成例3)
比較例1	1.6	4(比較合成例1)
比較例2	1.6	4(比較合成例2)
比較例3	1.6	4(比較合成例3)
比較例4	1.6	4(比較合成例4)

各実施例及び比較例で得られた分散液を30℃の温度で貯蔵して、1ヶ月後の性状の変化を見た。

「安定性試験の結果は、次の表3に示す通りである。」

表3 各実施例及び比較例の性状

例	性状
実施例1	製造直後と性状はほとんど変化なし
実施例2	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
実施例3	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
実施例4	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
実施例5	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
実施例6	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
実施例7	初期は均一な状態であるが、1ヶ月後には増粘が見られる
比較例1	やや増粘し、析出粒子が見られる
比較例2	増粘し、クリーム状である
比較例3	浮沈するが、均一な状態である
比較例4	2層に分離し、上部はクリーム状である

サイズ剤性能試験

次に手製紙用サンスケ剤としての性能を試験した。この試験においては、比較として、市販のアルキルケンタンドイマー系サイズ剤(不揮発分20重量%、pH 3.4)について併せて試験した。

(試験方法) 1. カナディアン・スタンダード・フリーネス410 mlのバルプ(即BKR/NBKP = 7/3)の2%水性スラリーに、填料として重質炭酸カルシウム粉をバルプ固形分に対して20重量%及び、サイズ剤として各実施例及び比較例の水性分散液を含有不揮発分の対バルプ固形分比率として0.15重量%を、それぞれ添加した後、タッピ・スタンダード・シートマシンを使用して抄紙した。得られた湿紙を5kg/m²で1分間ブリーニングして、レスして脱水し、湿紙水分含有量を60±1%とした。

この湿紙を回転式ドラムドライヤーで90~95℃で8.0秒間乾燥して手製紙を得た。得ら

れた手製紙の秤量は、6.4±2.0/gのものであった。

試験1

この手製紙について、抄紙した後直ちにステキヒトサイズ度(JIS-P 8.1.2.2)を測定した。

試験2

また前述の手製紙について、抄紙した後20℃、湿度6.5%の条件下で24時間調湿処理をし、然后、同様にステキヒトサイズ度を測定した。

